

## Komposit-Membran

### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Komposit-Membran, die mindestens einen porösen Träger und mindestens eine mikroporöse Trennschicht enthält, wobei die Trennschicht einen Zeolithen vom MFI-Typ enthält. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dieser Komposit-Membranen sowie ein Verfahren zur Trennung von Olefinen, in dem die erfindungsgemäßen Komposit-
- 10 Membranen verwendet werden.

In chemischen und petrochemischen Produktionsverfahren stellt sich häufig die Aufgabe der Auftrennung von Olefinen enthaltenden Stoffgemischen. Im Allgemeinen kann diese Auftrennung durch destillative Verfahren ausreichend gut gelöst werden. Allerdings ist im Fall sehr engsiedender Gemische eine wirtschaftlich durchführbare destillative Aufarbeitung nicht oder nur unter Einsatz von Hilfsstoffen, welche zusätzliche Verfahrensschritte notwendig machen, möglich. Ein Beispiel für die Auftrennung von eng siedenden Gemischen ist die Trennung isomerer Olefine mit gleicher Kohlenstoffanzahl.

20 In der Literatur sind Arbeiten zur Trennung derartiger Gemische mittels eines Membranverfahrens beschrieben, wobei die Verfahren im allgemeinen so durchgeführt werden, dass ein zu trennender Stoffstrom (Feed) in einer selektiv wirkenden Membran aufgetrennt und in ein Permeat, d. h. einen die Membran durchdringenden Stoffstrom, und ein Retentat, d.h. einen die Membran nicht durchdringenden Stoffstrom, aufgetrennt wird.

Eine Trennung linearer und verzweigter Kohlenwasserstoffisomere mittels organischer Membranen, die aufgrund des unterschiedlichen sterischen Anspruchs der isomeren Moleküle erfolgt, ist grundsätzlich möglich und wird beispielsweise in NEFTEKHIMIYA V23 N.4, Seiten 435 bis 453 beschrieben. Die in diesem Verfahren verwendeten organischen Membranen weisen jedoch den Nachteil einer stark eingeschränkten thermischen und chemischen Stabilität auf.

35 EP 0 180 200 A beschreibt die selektive Abtrennung von n-Paraffinen und n-Olefinen aus einem Naphtha-Destillat über eine keramische Membran, die aus CaA-Zeolithen, enthalten in den Poren eines porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohres, besteht.

40 In Proc. 6th. Int. Zeolite Conference, Reno, USA, 1983, Eds. D. Olson, A. Bisio, Butterworth, London, 1984, Seiten 217 bis 224 wird die Trennung von n- und iso-Butan

mittels einer Membran aus Einkristallen des Zeolithen Silikalith, eingebettet in eine Polymermatrix, beschrieben.

5 In US 4,699,892 wird die Abtrennung von 1-Buten aus einem C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoff über eine CaA-Membran beschrieben.

10 WO 94/25151 und WO 94/01209 beschreiben die Herstellung von Komposit-Membranen, d.h. Membranen, bei denen die eigentliche trennaktive Schicht aus einem Zeolith vom MFI-Typ auf einem makroporösen Träger aufgebracht ist, durch eine in situ-Hydrothermalsynthese. Die hieraus resultierenden Membranen, die zur Trennung von n-Butan/Isobutan-Mischungen verwendet werden, sind rein keramische und zeichnen sich durch eine hohe chemische und thermische Stabilität aus. Allerdings weisen sie im Allgemeinen auch eine hohe katalytische Aktivität auf, die im Falle von Olefinen enthaltenden Mischungen meist unerwünscht ist, weil die katalytische Aktivität dabei 15 zum Verlust an wertvollen Komponenten der zu trennenden Mischung bzw. zur Bildung von unerwünschten Reaktionsprodukten führt. So können sich beispielsweise im Falle von 1-Buten und/oder Isobuten enthaltenden Mischungen, wie allgemein bekannt, an in Zeolithen enthaltenen reaktiven Zentren aus 1-Buten durch Isomerisierung 2-Butene und aus Isobuten dimere und oligomere Produkte bilden.

20 US 5,019,263 lehrt, dass bei einer zeolithischen Nicht-Komposit-Membran, d. h. einer Membran, die allein aus der zeolithischen Trennschicht besteht, die katalytische Aktivität durch Einbringen von Alkali- oder Erdalkalitionen in die Membran verringert werden kann. Nicht-Komposit-Membrane weisen jedoch den Nachteil auf, dass die Trennschicht, um eine für technische Anwendung ausreichend mechanische Stabilität sicher 25 zu stellen, eine erhebliche Dicke aufweisen muss, was dazu führt, dass unter gegebenen Bedingungen die transmembrane Flussdichte deutlich geringer ist als im Fall einer Komposit-Membran, bei der die Dicke der Trennschicht typischerweise im Bereich einiger µm liegt.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, Komposit-Membranen bereitzustellen, die im Wesentlichen keine katalytische Aktivität und eine ausreichend hohe mechanische Stabilität aufweisen.

35 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Komposit-Membranen, umfassend mindestens einen porösen Träger und mindestens eine mikroporöse Trennschicht, die mindestens einen Zeolith vom MFI-Typ enthalten.

40 Die erfindungsgemäßen Komposit-Membranen sind dadurch gekennzeichnet, dass die Trennschicht durch eine Hydrothermalsynthese hergestellt wird, bei der das Molverhältnis von Silizium zu Aluminium in der Syntheselösung größer 120, vorzugsweise

größer 200, besonders bevorzugt größer 300, ist und der Träger in einer an die Trennschicht angrenzenden Zone von mindestens 100 nm, besonders bevorzugt mindestens 250 nm, insbesondere mindestens 500 nm, weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger 1 Gew.-%, Aluminium in elementarer oder chemisch gebundener Form enthält und das Molverhältnis von Silizium zu Aluminium in der Trennschicht größer 120, besonders bevorzugt größer 200, insbesondere größer 300, ist.

Geeignete Träger für die erfindungsgemäßen Komposit-Membranen sind Körper mit durchgängigen Poren mit Porendurchmessern zwischen 0,5 nm und 3 µm, besonders bevorzugt 1 nm bis 60 nm, insbesondere 5 nm bis 60 nm. Diese Körper können beispielsweise die Form von flachen Scheiben, Rohren oder Kapillaren aufweisen.

Vorteilhaft ist auch die Verwendung von so genannten Multikanalelementen als Träger, wie sie bei keramischen Membranen für die Mikro- oder Ultrafiltration Anwendung finden.

Unabhängig von der zuvor geschilderten geometrischen Form des Trägers ist ein so genannter asymmetrischer Aufbau des Trägermaterials vorteilhaft, bei dem dieser aus mehreren aufeinander folgenden Schichten mit abnehmendem Porendurchmesser besteht, wobei sich auf der mit der Trennschicht zu versiehenden Seite des Trägers der kleinste Porendurchmesser befindet.

Der kleinste Porendurchmesser des Trägers beträgt vorzugsweise 0,5 bis 100 nm, besonders bevorzugt 0,75 bis 80 nm, insbesondere 1 bis 60 nm.

Als Material für den Träger eignet sich eine Vielzahl von Materialien, wie beispielsweise Sintermetalle, Stähle oder oxidkeramischen Materialien, wie z. B. Aluminiumoxid, Titandioxid oder überwiegend aus Titandioxid bestehende Mischungen von Metalloxiden. Ferner sind Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid oder andere Metalloxide, sofern sie eine geringe Löslichkeit unter hydrothermalen Bedingungen in der Syntheselösung aufweisen, d.h. bei einem pH-Wert von 11 bis 12, einer Temperatur von 170 bis 190 °C, einem Druck von 10 bis 16 bar und einer Konzentration von kleiner 1 mg/l, geeignet. Für die erfindungsgemäßen Membranen ist es wesentlich, dass das Molverhältnis von Silizium zu Aluminium in der Trennschicht größer 120, besonders bevorzugt größer 200, insbesondere größer 300, ist. Dieses Verhältnis bewirkt, dass in der Trennschicht der erfindungsgemäßen Membran die Anzahl an sauren bzw. ionischen Stellen gering ist. Dadurch wird eine Isomerisierung oder Nebenproduktbildung bei einer Stofftrennung von isomeren Olefinen vermindert oder sogar vermieden.

Um den zuvor genannten Bereich des Silizium/Aluminium-Molverhältnisses zu erreichen ist es bevorzugt, dass als Trägermaterial ein möglichst aluminiumarmes Material

verwendet wird. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht somit der gesamte Träger aus einem oder mehreren Materialien, die aluminiumarm sind, d.h. weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,01 Gew.-%, Aluminium (im Sinne von elementarem oder chemisch gebundenem Aluminium) enthalten.

Bevorzugt ist der Träger an den Stellen, an denen die aus ihm hervorgehende Membran mit einem Dichtungsmaterial in Berührung kommt, mit einer geeigneten Hilfsschicht zu versehen, besonders bevorzugt mit einem an sich bekannten gasdichten und alkali-beständigen Glaslot.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Komposit-Membranen ist die Trennschicht so beschaffen, dass bei einer Permeationsmessung mit einer äquimolaren 1-Buten/Isobuten-Mischung die bei einem Feeddruck von 1 bis 100 bar (a), besonders bevorzugt 2 bis 35 bar (a), insbesondere 5 bis 30 bar (a), einem unter dem Feeddruck liegenden Permeatdruck von 0,001 bis 10 bar (a), besonders bevorzugt 1 bis 10 bar (a), insbesondere 4 bis 8 bar (a), einer Temperatur zwischen 50 und 200 °C, besonders bevorzugt 50 und 150 °C, insbesondere 50 und 130 °C und einem Stufenschnitt (Permeatmenge/Feedmenge) von kleiner 0,1, besonders bevorzugt kleiner 0,05, insbesondere kleiner 0,01, die 1-Buten-Konzentration im Permeat größer 60 %, besonders bevorzugt größer 70 %, insbesondere größer 80 %, ist.

Die Trennschicht besteht vorzugsweise aus MFI-Zeolith, besonders bevorzugt Silikalith.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der zuvor beschriebenen Komposit-Membranen, das durch die folgenden Verfahrensschritte gekennzeichnet ist:

- (a) Hydrothermalsynthese einer Syntheselösung auf einem Träger durch in Kontaktbringen des Trägers mit der Syntheselösung über einen Zeitraum von 1 h bis 100 h, vorzugsweise 5 bis 50 h, besonders bevorzugt 10 bis 20 h, bei einer Temperatur von 100 bis 250 °C, vorzugsweise 140 bis 210 °C, besonders bevorzugt 170 bis 190 °C,
- (b) Spülen der aus Verfahrensschritt (a) resultierenden Membran mit Wasser oder einer sauren Lösung für einen Zeitraum von 5 bis 120 min, vorzugsweise 10 bis 90 min,
- (c) Trocknen der Membran bei einer Temperatur von 5 bis 40 °C, vorzugsweise 15 bis 35 °C, besonders bevorzugt 20 bis 30 °C, über einen Zeitraum von 1 bis 100

h, vorzugsweise 10 bis 30 h, besonders bevorzugt 10 bis 15 h, in Gegenwart eines strömenden oder ruhenden Gases,

- (d) Kalzinierung der Membran mit einer Aufheizrate von 0,1 bis 1 K/min, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 K/min, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,75 K/min, bis zu einer Temperatur von 200 bis 600 °C, vorzugsweise 350 bis 500 °C, besonders bevorzugt 400 bis 500 °C, wobei bei der Endtemperatur 30 bis 500 min, vorzugsweise 300 bis 450 min, besonders bevorzugt 360 bis 400 min, verweilt wird und anschließend mit einer Rate von 0,1 K/min bis 10 K/min, vorzugsweise 0,5 bis 3 K/min, besonders bevorzugt 0,3 bis 1 K/min, abgekühlt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Verfahrensschritte in der Reihenfolge (a), (b), (c) und (d) durchgeführt.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Trägermaterial vor der Hydrothermalsynthese einem Seedingschritt unterzogen, bei dem auf der zu beschichtenden Seite des Trägers eine diese Seite zumindest teilweise bedeckende Schicht von Seedpartikeln aufgebracht wird, und danach erst die beschriebene Hydrothermalsynthese erfolgt.

- Die Seedpartikel können vorzugsweise amorphe oder kristalline Körper mit Partikelgrößen zwischen 1 und 1000 nm, besonders bevorzugt 10 bis 100 nm, insbesondere 50 bis 80 nm, sein, die in ihrer chemischen Zusammensetzung im Wesentlichen der zu synthetisierenden Trennschicht entsprechen. In einer besonders bevorzugten Variante bestehen die Seedpartikel aus Silikalith.

- Die Herstellung der Seedpartikel erfolgt durch einen separaten hydrothermalen Prozess. Die dabei verwendete Syntheselösung enthält vorzugsweise Siliziumdioxid, Natriumoxid, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumbromid, Ethanol und Wasser. Die Syntheselösung für die Herstellung der Seedpartikel enthält, jeweils unabhängig voneinander, vorzugsweise die zuvor genannten Komponenten in folgendem molaren Verhältnis:

- 1,0 Tetraethylorthosilikat TEOS
- 0 bis 0,01, besonders bevorzugt 0 bis 0,006, Natriumoxid  $\text{Na}_2\text{O}$
- 0,2 bis 0,5, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,5, insbesondere 0,3 bis 0,36, Tetrapropylammoniumhydroxid TPAOH
- 10 bis 20, besonders bevorzugt 12 bis 15, Wasser.

- Tetrapropylammoniumhydroxid kann teilweise oder vollständig gegen Tetrapropylammoniumbromid ausgetauscht werden, wenn gleichzeitig eine equimolare Erhöhung des NaOH-Anteiles erfolgt.

Bei Verwendung von Tetraethylorthosilikat (TEOS) als Si-Quelle entstehen 4 mol Ethanol, dabei werden 2 mol Wasser pro mol Tetraethylorthosilikat (TEOS) verbraucht.

- 5 Die Seedsynthese erfolgt vorzugsweise weitgehend aluminiumfrei, d.h. die Syntheselösung für die Herstellung der Seeds ist durch ein Si/Al-Molverhältnis von vorzugsweise größer 120, besonders bevorzugt größer 200, insbesondere größer 300 gekennzeichnet.
- 10 Die genannten Tetrapropylammoniumsalze in der Syntheselösung zu dem Herstellen der Seedschicht dienen als strukturgebende Agenzien (Template). Es können allerdings auch andere Template außer Tetrapropylammoniumsalze verwendet werden, beispielsweise 1,6-Hexandiol und/oder Piperazin. Eine ausführliche Beschreibung findet sich hierzu in: R. Szostak, Handbook of Molecular Sieves, Seite 521.
- 15 Die Syntheselösung zur Herstellung der Seedpartikel wird vorzugsweise über einen Zeitraum von vorzugsweise 10 bis 500 h, besonders bevorzugt 50 bis 200 h, insbesondere 72 bis 120 h, vorzugsweise zwischen 60 und 100 °C, besonders bevorzugt zwischen 60 und 90 °C, langsam gerührt oder stehen gelassen. Die Weiterverarbeitung
- 20 der Suspension erfolgt vorzugsweise durch Verdünnen mit entionisiertem Wasser oder durch Abzentrifugieren des Feststoffes, mehrfaches Waschen und anschließendes Redispergieren in entionisiertem Wasser.
- 25 Das entionisierte Wasser, das zum Redispergieren verwendet wird, ist vorzugsweise auf einen pH-Wert von 8 bis 12, besonders bevorzugt 8 bis 9, eingestellt. Hierzu kann beispielsweise Natronlauge oder Ammoniakwasser verwendet werden.
- 30 Die Aufbringung der Seedpartikel auf den Träger kann auf verschiedene Arten erfolgen. Zum einen kann dies durch Auffiltrieren, so genanntes slip casting, geschehen, d.h. eine die Seedpartikel enthaltende, vorzugsweise wässrige Lösung wird mit der zu beschichtenden Seite des Trägers in Kontakt gebracht und, entweder infolge von Anlegen eines Überdruckes auf der zu beschichtenden Seite gegenüber der nicht zu beschichtenden Seite, oder infolge eines von den Poren ausgeübten Kapillarsogs wird die die Seedpartikel umgebende Lösung in die Poren eingetragen, während die Seedpartikel sich, sofern sie größer als die Poren des Trägers sind, auf der zu beschichtenden
- 35 Seite des Trägers akkumulieren. Zum andern kann das Anheften der Seedpartikel an den Träger auch durch ein geeignetes Hilfsmittel erfolgen. Beispielsweise eignen sich hierfür polymere quaternäre Ammoniumsalze, wie Poly-DADMAC (Redifloc®).
- 40 Der Verfahrensschritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die Hydrothermalsynthese einer Syntheselösung auf einem Trägermaterial, das gegebenenfalls wie

oben beschrieben zur Erzeugung einer Seedschicht vorbehandelt wurde, durch Inkontaktbringen des Trägermaterials mit der Syntheselösung über einen Zeitraum von 1 bis 100 h, vorzugsweise 5 bis 50 h, besonders bevorzugt 10 bis 20 h, bei einer Temperatur von 100 bis 250 °C, vorzugsweise 140 bis 210 °C, besonders bevorzugt 170 bis 190 °C.

Als Syntheselösung für die Hydrothermalsynthese werden dem Fachmann an sich bekannten Mischungen eingesetzt. Diese haben vorzugsweise folgende molare Zusammensetzung:

- 100 mol Siliziumdioxid,
- $5 \times 10^{-5}$  bis  $2 \times 10^{-1}$  mol, besonders bevorzugt  $6 \times 10^{-5}$  bis  $2 \times 10^{-1}$  mol, Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- 0 bis 2 mol, Natriumoxid  $\text{Na}_2\text{O}$ ,
- 4 bis 11 mol, Tetrapropylammoniumhydroxid,
- 0 bis 3 mol, Tetrapropylammoniumbromid,
- 2000 bis 5000 mol, besonders bevorzugt 2000 bis 3000 mol Wasser.

Bei Verwendung von 100 mol Tetraethylorthosilikat (TEOS) als Si-Quelle entstehen 400 mol Ethanol, es werden 200 mol Wasser verbraucht.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Membrane ist während der Hydrothermalsynthese das Molverhältnis zwischen Silizium und Aluminium vorzugsweise größer 120, besonders bevorzugt größer 200, insbesondere größer 300.

Die genannten Tetrapropylammoniumsalze dienen, ähnlich wie bei der Seedlösung, als strukturgebende Agenzien (Template). Es können stattdessen aber auch andere Template verwendet werden, beispielsweise 1,6-Hexandiol und Piperazin. Eine ausführliche Beschreibung hierzu findet sich in: R. Szostak, Handbook of Molecular Sieves, Seite 521.

Als Siliziumdioxidquelle wird vorzugsweise ein kolloidales Kieselsoil wie Levasil der Firma Bayer oder eine siliziumorganische Verbindung wie z.B. Tetraethylorthosilikat (TEOS) verwendet. Als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Quelle kann vorzugsweise das im genannten Silikat enthaltene Aluminium, eine Natriumaluminat-Lösung, metallische Aluminium, ein anorganisches Aluminiumsalz oder eine aluminiumorganische Verbindung, beispielsweise Aluminium-isopropylat, dienen. Das verwendete Wasser ist vorzugsweise ein mittels Ionentauscher entsalztes Wasser, besonders bevorzugt ein mittels Ionentauscher mit nachfolgender mindestens einmaliger Destillation entsalztes Wasser.

Die obige Syntheselösung wird vorzugsweise so hergestellt, dass Wasser, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumbromid und die Aluminiumquelle vorge-

mischt und für vorzugsweise 1 bis 120 min, besonders bevorzugt 5 bis 60 min, gerührt wird und anschließend vorzugsweise die Siliziumdioxidquelle in gelöster, kolloidal gelöster oder suspensierter Form vorzugsweise innerhalb von 1 bis 100 min, besonders bevorzugt 2 bis 50 min, eingetragen wird.

5

Die Lösung wird vorzugsweise weitere 1 bis 200 min, besonders bevorzugt 5 bis 100 min, gerührt und 1 bis 150 min, besonders bevorzugt 5 bis 50 min, ohne Rühren gealtert.

- 10 Während der vorgenannten Schritte wird die Temperatur vorzugsweise bei 5 bis 100 °C, besonders bevorzugt 15 bis 40 °C, gehalten.

Die so hergestellte Syntheselösung wird anschließend für eine Dauer von 1 bis 100 h, besonders bevorzugt 5 bis 50 h, insbesondere 10 bis 20 h, mit dem gegebenenfalls geseedeten Träger in Kontakt gebracht. Dabei beträgt die Temperatur 100 bis 250 °C, besonders bevorzugt 140 bis 210 °C, insbesondere 170 bis 190 °C.

15

- Das Inkontaktbringen kann dabei auf verschiedene Weise erfolgen. So kann während der Syntheszeit die Syntheselösung im Wesentlichen ruhen oder sie kann stetig oder
- 20 in regelmäßigen oder unregelmäßigen Abständen über den zu beschichtenden Träger in gleicher oder wechselnder Richtung bewegt werden. Vorteilhaft ist dabei eine Verfahrensweise, welche dafür sorgt, dass die Syntheselösung überwiegend mit den zu beschichtenden Oberflächen des Trägers in Berührung kommt und weniger mit der entgegengesetzten Seite. Ist beispielsweise im Falle einer Rohrmembran eine innen-
- 25 liegende Beschichtung erwünscht, so ist es vorteilhaft, den Kontakt der Syntheselösung mit der Rohraußenseite zu erschweren. Dieses kann zum einen erreicht werden, indem die nicht zu beschichtende(n) Oberfläche(n) in geeigneter Weise durch eine entfernbare und für die Syntheselösung schwer zu durchdringende Schicht abgedeckt werden. Im Falle des innenseitig zu beschichtenden Rohres kann diese abdeckende
- 30 Schicht eine Umwicklung mit einem Band, beispielsweise aus PTFE sein oder eine geeignete aufstreichbare Polymerlösung. Zum anderen kann der Zutritt der Syntheselösung zu den nicht zu beschichtende(n) Oberfläche(n) aber auch dadurch erschwert werden, dass die Poren des Trägers während der Synthese mit einem Medium gefüllt sind, das den Durchtritt der Syntheselösung durch die Poren des Trägers erschwert
- 35 bzw. verhindert. Bei diesem Medium kann es sich beispielsweise um eine Flüssigkeit, in der die Syntheselösung nur wenig löslich ist, handeln, oder einen Feststoff, der als Schmelze in die Poren des Trägers eingebracht wird und nach Beendigung der Synthese durch Schmelzen oder Lösen mit einem geeigneten Lösemittel entfernt wird, oder ein Gas, z.B. Luft oder Stickstoff, das sich in dem an die nicht zu beschichtende(n) Oberfläche(n) angrenzenden Raum und zumindest teilweise in den Poren des
- 40 Trägers befindet, wobei der Druck des Gases so eingestellt wird, dass ein Durchtreten



der Syntheselösung von der zu beschichtenden Seite auf die nicht zu beschichtende Seite des Trägers unterbunden wird.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt dabei die Synthese der Trennschicht auf dem Trägermaterial so wie in der zeitgleich eingereichten deutschen Patentanmeldung DE 10 2004 001 975.4 mit dem Titel „Verfahren zur Herstellung von Membranen“ der BASF AG (PF 0000055247/WW). In diesem Verfahren wird eine Membran hergestellt, die mindestens eine Feststoffschicht auf einer Seite eines porösen flächigen Trägers, der zu einer dreidimensionalen Struktur verformt sein kann enthält. Die Herstellung erfolgt durch Behandeln der zu beschichtenden Seite des Trägers mit einer die Feststoffschicht ausbildenden Syntheselösung. Bei der Herstellung der Feststoffschicht auf den porösen flächigen Träger wird der Raum, der sich hinter der nicht zu beschichtenden Seite des porösen Trägers befindet, mit einem inerten Fluid gefüllt, wobei der Druck und/oder die Temperatur des Fluids so gewählt werden, dass ein Kontakt der Syntheselösung mit der nicht zu beschichtenden Seite des porösen Trägers im wesentlichen verhindert wird. Insbesondere wird der Druck des Fluids während der Herstellung der Feststoffschicht auf einem Wert gehalten, der mindestens dem Druck der Syntheselösung entspricht, wenn der Kontaktwinkel zwischen Syntheselösung und Trägermaterial kleiner  $90^\circ$  ist. Ist der Kontaktwinkel zwischen Syntheselösung und Trägermaterial größer  $90^\circ$ , so wird der Druck während der Herstellung der Feststoffschicht insbesondere auf einem Wert gehalten, der höchstens dem Druck der Syntheselösung entspricht. Für weitere Ausführungen zu dieser Verfahrensweise wird auf die entsprechende DE-Anmeldung verwiesen, die durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung eingeschlossen ist.

In einer besonderen Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren somit dadurch gekennzeichnet, dass bei der Hydrothermalsynthese der Syntheselösung auf dem Träger der Zutritt der Syntheselösung zu der nicht zu beschichtenden Oberfläche oder den nicht zu beschichtenden Oberflächen des Trägers durch ein Medium im Wesentlichen verhindert wird, welches sich in den Poren des Trägers und auf der nicht zu beschichtenden Oberfläche oder den nicht zu beschichtenden Oberflächen befindet.

Es ist vorteilhaft, die Präparation der Seeds und der Syntheselösung sowie die Hydrothermalsynthese in Gefäßen durchzuführen, die praktisch kein Aluminium an die Lösungen abgeben kann. Geeignet sind hierfür aluminiumarme Stähle und/oder organische Polymere, beispielsweise PTFE, PFA, Polypropylen oder Werkstoffe, die auf den von der Lösung berührten Flächen mit mindestens einem der genannten Materialien beschichtet sind.

Nach der Synthese wird in dem Verfahrensschritt (b) zwecks Entfernung von Alkalispuren ein ein- oder mehrmaliges Spülen der erzeugten Membran mit Wasser oder einer

sauren Lösung durchgeführt. Bei der sauren Lösung kann es sich um wässrige Lösungen von anorganischen oder organischen Säuren, beispielsweise Essig- oder Ameisensäure handeln, wobei die Säurekonzentration vorzugsweise  $10^{-5}$  bis 1 mol/l, besonders bevorzugt  $10^{-4}$  bis 0,01 mol/l, beträgt und die Dauer der Spülungen vorzugsweise 5 bis 120 min, besonders bevorzugt 10 bis 90 min, beträgt.

Danach erfolgt in Verfahrensschritt (c) eine Trocknung der Membran bei einer Temperatur von 5 bis 40 °C, besonders bevorzugt 20 bis 30 °C, für vorzugsweise 1 bis 100 h, besonders bevorzugt 10 bis 30 h, wobei sich über dem Trocknungsgut vorzugsweise ein strömendes oder ruhendes Gas, beispielsweise Stickstoff oder Luft, befindet.

In Verfahrensschritt (d) erfolgt eine Kalzinierung der Membran mit einer Aufheizrate von 0,1 bis 1 K/min, vorzugsweise 0,3 bis 0,7 K/min, bis zu einer Temperatur von 200 bis 600 °C, vorzugsweise 350 bis 500 °C, wobei bei der Endtemperatur 30 bis 500 min, vorzugsweise 400 bis 500 min, verweilt wird und anschließend mit einer Rate von 0,1 K/min bis 10 K/min, vorzugsweise 0,3 bis 1 K/min, abgekühlt wird. Während der Kalzinierung wird eine Zwischentemperatur von vorzugsweise 300 bis 450 °C, besonders bevorzugt von 380 bis 420 °C bei einer Haltezeit von vorzugsweise 100 bis 500 min, besonders bevorzugt 400 bis 450 min, aufrechterhalten.

An die Kalzinierung kann sich eine Nachbehandlung mit einer Protonen aufnehmenden Flüssigkeit anschließen. Bei der Protonen aufnehmenden Flüssigkeit handelt es sich bevorzugt um eine wässrige Lösung von einem oder mehreren Stoffen, die als Brönstedt-Basen wirken, beispielsweise Ammoniak, Alkalihydroxide, Alkalicarbonate oder, besonders bevorzugt, Alkalihydrogencarbonate. Die dabei verwendeten Lösungen sind vorzugsweise 0,001 bis 1 N, besonders bevorzugt 0,005 bis 0,1 N. Dieser Behandlungsschritt wird vorzugsweise für einen Zeitraum von 10 bis 200 min, besonders bevorzugt 30 bis 100 min, durchgeführt.

Die so erzeugte Membran kann noch einem weiteren Behandlungsschritt unterzogen werden, bei dem zwecks Schließung eventueller Defektstellen mindestens eine weitere Schicht aufgebracht wird, z.B. aus einem Metalloxid, vorzugsweise Siliciumdioxid, oder einem Polymer, vorzugsweise einem Polydialkylsiloxan, besonders bevorzugt Polydimethylsiloxan.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbaren Komposit-Membranen.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Trennung von Olefine enthaltenden Mischungen in mindestens einer Membranvorrichtung, enthaltend mindestens eine Membran, bei dem die Olefine enthaltende Mischung (Feed) in die

Membranvorrichtung einströmt, mit mindestens einer Membran in Kontakt gebracht wird und in einen die Membran passierenden Strom (Permeat) und einen die Membran nicht passierenden Strom (Retentat) aufgetrennt wird.

- 5 Das erfindungsgemäße Trennverfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass in dem Verfahren eine Komposit-Membran, wie sie zuvor beschrieben oder wie sie in dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wird, verwendet wird.

- 10 Die Membranen kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Trennung von Olefinen vorzugsweise in Modulen zum Einsatz. In diesen Modulen wird jeweils eine der beschriebenen Membranen so eingedichtet, dass die MFI-Schicht den Feed- und den Permeatraum voneinander trennt. Die Eindichtung kann, sofern die Membranen in Form von Rohren oder Multikanalelementen vorliegen, mittels O-Ringen aus Elastomeren Viton® oder Kalrez® oder durch Eingießen der Elemente in eine polymere oder keramische Vergussmasse an mindestens einem Ende der Elemente und nachfolgendes  
15 Abschneiden der Vergussmasse erfolgen. Das Eingießen von lediglich einem Ende ist nur sinnvoll im Falle von Rohrmodulen, bei denen der Feedraum sich auf der Rohraußenseite befindet und bei denen die Rohre am nicht eingedichteten Ende verschlossen sind. Im Falle von Rohrmembranen oder Mehrkanalelementen weist der Mantelraum  
20 um die Rohre bevorzugt eine zylindrische Form auf.

- In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Trennung von Olefinen sind vorzugsweise eines oder mehrere der beschriebenen Module Bestandteil(e) einer Membraneinheit. Dieses kann auf mehrere dem Fachmann an sich bekannte Arten betrieben werden.  
25 Beispiel hierfür ist die Gasseparation, bei der der Feedstrom gasförmig mit der Membran in Kontakt gebracht wird. Alternativ ist die Pervaporation denkbar, wobei das zu trennende Gemisch (Feed) in flüssiger Form mit der Membran in Kontakt gebracht und der die Membran passierende Strom (Permeat) gasförmig abgezogen wird.

- 30 Die Temperatur, bei dem das zu trennende Gemisch mit der Membran in Kontakt gebracht wird, liegt vorzugsweise zwischen 20 und 200 °C, besonders bevorzugt 50 bis 150 °C.

- 35 Der Druck beträgt auf der Feedseite der Membran vorzugsweise 1 bis 100 bar(a), besonders bevorzugt 1 bis 35 bar(a).

Der Druck beträgt auf der Permeatseite vorzugsweise 0,01 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 6 bar(a), wobei der Druck auf der Retentatseite der Membran im Allgemeinen höher als auf der Permeatseite ist.

Der permeatseitige Druck wird vorzugsweise eingestellt durch Abführen des Permeatstroms mittels einer Vakuumpumpe und/oder eines Kompressors und/oder durch Kondensieren des Permeatstroms bei einer Temperatur, die zu einem dem gewünschten Permeatdruck entsprechenden Eigendruck des Permeatgemischs führt.

5

Es ist auch möglich, den Partialdruck der permeierenden Komponenten durch Einführen eines Spülgases (Sweepgas) auf die Permeatseite zu senken. Als Sweepgase sind beispielsweise Stickstoff oder Wasserdampf geeignet.

- 10 Im Falle der Pervaporation kann es vorteilhaft sein, die benötigte Membranfläche auf mehrere Vorrichtungen aufzuteilen und, zwecks Ausgleichs des durch den Phasenübergang flüssig-gasförmig verursachten Wärmeverlustes, einen oder mehrere Wärmeüberträger zwischen die Membranvorrichtungen zu schalten.

- 15 Das Membranverfahren kann gegebenenfalls einstufig ausgeführt werden, d. h. sowohl das Retentat als auch das Permeat aus einer Membranvorrichtung oder die vereinigten Permeate aus mehreren vom Feed hintereinander und/oder parallel durchströmten Membranvorrichtungen verlassen ohne weitere Behandlung die Membraneinheit. Das Membranverfahren kann aber auch zwei- oder mehrstufig durchgeführt werden, wobei  
20 aus einer Stufe das Permeat als Feed in die jeweils folgende Stufe geführt wird und das Retentat aus dieser Stufe dem Feed in die erstgenannte Stufe zugemischt wird.

Derartige Anordnungen sind an sich bekannt, siehe Sep. Sci. Technol. 31 (1996), Seite 729 ff.

25

- Das genannte Verfahren ist insbesondere zur Trennung von Olefine enthaltenden Mischungen geeignet, bevorzugt für Trennungen von Gemischen linearer und verzweigter Olefine wie z.B. 1-Buten/Isobuten oder anderer Mischungen isomerer Butene. Es kann insbesondere dann vorteilhaft angewendet werden, wenn es zwecks Aufarbeitung  
30 eines Olefingemischs einem Verfahren vorgeschaltet ist, bei dem entweder ein lineares Olefin wie z.B. 1-Buten oder ein verzweigtes Olefin wie z.B. Isobuten benötigt wird.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

35 **Ausführungsbeispiele:**

a) Vorbehandlung der Träger:

- 40 Drei poröse Träger in Rohrform (Länge 250 mm, Außendurchmesser 10 mm, Innendurchmesser 7 mm, Porengröße innen 5 nm für Membran 2 und 3 und 1 nm für Membran 1, Material siehe Tabelle, an den Enden versehen mit Glaslot) wurden zunächst mit

Seeds (Silikalith-Kristalle mit einer Größe von 30 bis 100 nm) innen mittels Slip-Casting beschichtet. Danach wurde das Rohr mit einer Rate von 0,75 K/h auf 400 °C aufgeheizt, 7 h bei 400 °C gehalten und dann mit einer Rate von 0,75 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde das Rohr außenseitig mit PTFE-Band umwickelt und in  
5 eine mit gemäß nachfolgender Beschreibung hergestellte Syntheselösung gestellt.

b) Herstellung der Syntheselösung:

Die Zusammensetzung der Syntheselösungen ist in der Tabelle angegeben. Die Quelle  
10 für  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  war das Kieselöl Levasil® 300/30 % (Fa. Kurt Obermeier, Bad Berleburg, Deutschland) mit einem Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  von 90/0,15/1,66. Im Fall von Membran 1 wurde der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil darüber hinaus durch Zugabe von Aluminiumisopropylat (Fa. Strem Chemicals) angehoben, das auch die Quelle für  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  darstellt.

15 Wasser (gereinigt über Ionentausch und zweifache Destillation), TPAOH (40 %ige wässrige Lösung, Fa. Alfa Aesar), TPABr (Fa. Merck) und, im Fall von Membran 1 Aluminiumisopropylat wurden in einen Erlenmeyerkolben aus Polypropylen gegeben und bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Anschließend wurde das Levasil unter Rühren  
20 zugetropft, danach erfolgte eine Alterung bei Raumtemperatur in Ruhe über 30 min.

c) Hydrothermalsynthese:

Die Synthesen erfolgten bei einer Temperatur von 180 °C über eine Dauer von 16 h,  
25 indem der kalte Autoklav mit der Syntheselösung in einen vorgeheizten Trockenschrank gestellt wurde. Nach der Synthese wurde das Teflonband entfernt.

d) Nachbehandlung:

30 Die Membran wurde in einen Messzylinder gestellt und unter Rühren mit der Reinigungslösung (siehe Tabelle) mehrmals gewaschen. Anschließend wurden die Membranen ca. 20 h an der Raumluft trocknen gelassen und danach in einen Umluftofen gegeben, dort mit einer Rate von ca. 0,7 K/h zunächst auf 400 °C und nach einer Hal-  
35 tezeit von 400 min mit einer Heizrate von 0,1 K/min auf 450 °C aufgeheizt und dort für 400 min belassen. Anschließend wurde mit einer Rate von 0,75 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

e) Permeationsversuche:

40

Für die Permeationsversuche wurden die Membranen in einem Testmodul platziert. Die Abdichtung des Feedraums gegen den Permeatraum wurde mittels einer O-Ring-Dichtung erreicht. Dabei wurden die O-Ringe auf die verglasten Enden des Trägers gesteckt. Das Testmodul wurde in einem Ofen platziert.

5

Vor den Messungen wurden die Membranen evakuiert und die Zuführungsleitungen und der Ofen auf 130 °C vorgeheizt. Danach wurden die Einzelgasflüsse von H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, 1-Buten und i-Buten bestimmt. Nach jeder Einzelgasmessung wurde der Feed- und Permeatraum evakuiert. Das Testgas war eine 50/50-Mischung 1 Buten/Isobuten (Fa. Linde, Reinheit der Gase jeweils 99,5 %), vorliegend in einem Gaszylinder. Aus diesem wurde das Testmodul feedseitig angeströmt. Nach dem Testmodul wurde der feedseitige Druck mittels eines Hinterdruckreglers auf 2,5 bar (a) eingeregelt. Die Messung der Permeat- und Retentatmenge erfolgte über kommerziell erhältliche Seifenblasenzähler. Während der Permeationsmessungen wurde die Temperatur des Testmoduls bei 130 °C gehalten.

15

Der das Testmodul verlassende Permeatstrom (Permeatdruck: ca. 1 bar (a)) wurde in die Probennahme-Schleife eines GC-MS-Geräts geleitet und dort analysiert.

Außer den Komponenten des Testgemisches wurden zum einen die Isomerisierungsprodukte cis- und trans-2-Buten und zum anderen mehrere C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe gefunden. Im Testgas selbst wurden keine C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe gefunden. Die Konzentrationen der 2-Butene im Testgas waren < 0,1 %. Die quantitative Bestimmung erfolgte für die isomeren Butene durch Vergleich der jeweiligen Ionenströme mit dem Signal des 1-Butens, für die C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe durch Zumischen von trans-2-Octen als internem Standard.

25

Die Ergebnisse der Messungen sind zusammen mit den maßgeblichen Eigenschaften der hergestellten und untersuchten Membranen in der Tabelle dargestellt:

30

	Membran 1	Membran 2	Membran 3
Material des Trägers	TiO <sub>2</sub> 1 nm (innerste Schicht) auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 nm	TiO <sub>2</sub> 5 nm
Molverhältnis in der Syntheselösung <sup>1)</sup>	90/0, 41/1, 66/3, 7/2, 3/1, 56/1990	90/0, 15/1, 66/3, 7/2, 3/0/1990	wie Membran 2
Waschung nach Hydrothermalsynthese	4 x 1 h Wasser	4 x 1 h verd. AS <sup>2)</sup>	wie Membran 2
Permeatkonzentrationen (Gewichtsanteile):			

1-Buten im Permeat	79 %	85,6 %	85 %
2-Butene im Permeat	2 %	0,4 %	< 0,1 %
C <sub>8</sub> -Kohlenwasserstoffe im Permeat	0,5 %	0,1 %	17,5 ppb
<sup>1)</sup> SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O/TPAOH/TPABr/C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH/H <sub>2</sub> O		<sup>2)</sup> Ameisensäure 0,001 mol/l	

- 5 Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Erhöhung des Si/Al-Molverhältnisses bereits zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität der Membran im Sinne der Olefin-Isomerisierung und -Dimerisierung führt, dass dieser Effekt aber wesentlich ausgeprägter ist bei der erfindungsgemäßen Kombination von hohem Si/Al-Molverhältnis und aluminiumarmem Träger.

## Patentansprüche

1. Komposit-Membran, umfassend mindestens einen porösen Träger und mindestens eine poröse Trennschicht, die mindestens einen Zeolith vom MFI-Typ enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennschicht durch eine Hydrothermalsynthese hergestellt wird, bei der das Molverhältnis von Silizium zu Aluminium in der Syntheselösung größer 120 ist und der Träger in einer an die Trennschicht angrenzenden Zone von mindestens 100 nm weniger als 10 Gew.-% Aluminium in elementarer oder chemisch gebundener Form enthält und dass das Molverhältnis von Silizium zu Aluminium in der Trennschicht größer 120 ist.
2. Komposit-Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ein Körper mit durchgängigen Poren mit einem Porendurchmesser von 5 nm bis 3 µm ist.
3. Komposit-Membran nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial asymmetrisch aufgebaut ist.
4. Komposit-Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Stählen, Sintermetallen, oxidkeramischen Materialien und Metalloxiden.
5. Verfahren zur Herstellung von Komposit-Membranen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:
  - (a) Hydrothermalsynthese einer Syntheselösung auf einem Träger durch Inkontaktbringen des Trägers mit der Syntheselösung über einen Zeitraum von 1 bis 100 h bei einer Temperatur von 100 bis 250 °C,
  - (b) Spülen der aus Verfahrensschritt (a) resultierenden Membran mit Wasser oder einer sauren Lösung für einen Zeitraum von 5 bis 120 min,
  - (c) Trocknen der Membran bei einer Temperatur von 5 bis 40 °C über einen Zeitraum von 1 bis 100 h in Gegenwart eines strömenden oder ruhenden Gases,
  - (d) Kalzinierung der Membran mit einer Aufheizrate von 0,1 bis 1 K/min bis zu einer Temperatur von 200 bis 600 °C, wobei bei der Endtemperatur 30 bis 500 min verweilt wird und anschließend mit einer Rate von 0,1 K/min bis 10 K/min abgekühlt wird.



- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das in Verfahrensschritt (a) eingesetzte Trägermaterial vor der Hydrothermalsynthese einem Seedingsschritt unterzogen wird, bei dem auf der zu beschichtenden Seite des Trägers eine diese Seite zumindest teilweise bedeckende Schicht von Seedpartikeln aufgebracht
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Hydrothermalsynthese der Syntheselösung auf dem Träger der Zutritt der Syntheselösung zu der nicht zu beschichtenden Oberfläche oder den nicht zu beschichtenden Oberflächen des Trägers durch ein Medium im Wesentlichen verhindert wird, welches sich in den Poren des Trägers und auf der nicht zu beschichtenden Oberfläche oder den nicht zu beschichtenden Oberflächen befindet.
- 15 8. Komposit-Membran, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7.
- 20 9. Verfahren zur Trennung von Olefine enthaltenden Mischungen in mindestens einer Membranvorrichtung, enthaltend mindestens eine Membran, bei dem die Olefine enthaltende Mischung in die Membranvorrichtung einströmt, mit der mindestens einen Membran in Kontakt gebracht wird und in einen die Membran passierenden Strom und einen die Membran nicht passierenden Strom aufgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Verfahren eine Komposit-Membran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 8 verwendet wird.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftrennung bei einer Temperatur von 20 bis 200 °C durchgeführt wird.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Auftrennung der Olefine enthaltenden Mischung der Druck auf der Permeatseite der Membran, 0,01 bis 10 bar (a) beträgt und/oder der Druck auf der Retentatseite der Membran, höher ist als auf der Permeatseite.
- 35 12. Verwendung der Komposit-Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 8 zur Trennung von Olefine enthaltenden Mischungen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/000047

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D71/02 B01J20/18 B01D53/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 340 112 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 16 February 2000 (2000-02-16) page 7, paragraph 3 page 22, paragraph 3 examples 1-20	1-12
A	EP 0 460 512 A (MOBIL OIL CORPORATION) 11 December 1991 (1991-12-11) cited in the application the whole document	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 2005

Date of mailing of the international search report

22/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/000047

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2340112	A	16-02-2000	US 6037292 A	14-03-2000
			US 2003104925 A1	05-06-2003
EP 0460512	A	11-12-1991	US 5019263 A	28-05-1991
			AT 119066 T	15-03-1995
			AU 642499 B2	21-10-1993
			AU 7803791 A	12-12-1991
			CA 2043592 A1	06-12-1991
			DE 69107684 D1	06-04-1995
			DE 69107684 T2	29-06-1995
			DK 460512 T3	22-05-1995
			EP 0460512 A1	11-12-1991
			JP 3242944 B2	25-12-2001
			JP 4227826 A	17-08-1992
			KR 178041 B1	20-03-1999
			US 5100596 A	31-03-1992
			US 5110478 A	05-05-1992
			US 5069794 A	03-12-1991

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/000047

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01D71/02 B01J20/18 B01D53/22

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 340 112 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 16. Februar 2000 (2000-02-16) Seite 7, Absatz 3 Seite 22, Absatz 3 Beispiele 1-20	1-12
A	EP 0 460 512 A (MOBIL OIL CORPORATION) 11. Dezember 1991 (1991-12-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. März 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales AM-Zeichen

PCT/EP2005/000047

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2340112 A	16-02-2000	US 6037292 A	14-03-2000
		US 2003104925 A1	05-06-2003
EP 0460512 A	11-12-1991	US 5019263 A	28-05-1991
		AT 119066 T	15-03-1995
		AU 642499 B2	21-10-1993
		AU 7803791 A	12-12-1991
		CA 2043592 A1	06-12-1991
		DE 69107684 D1	06-04-1995
		DE 69107684 T2	29-06-1995
		DK 460512 T3	22-05-1995
		EP 0460512 A1	11-12-1991
		JP 3242944 B2	25-12-2001
		JP 4227826 A	17-08-1992
		KR 178041 B1	20-03-1999
		US 5100596 A	31-03-1992
		US 5110478 A	05-05-1992
		US 5069794 A	03-12-1991